

⑪ 公開特許公報 (A)

昭62-89778

⑤Int.Cl.
C 09 J 3/00
// C 09 J 3/12

識別記号
J A W
J D R

庁内整理番号
7102-4J
7102-4J

④公開 昭和62年(1987)4月24日

審査請求 未請求 発明の数 5 (全12頁)

⑤発明の名称 テルベンを基礎とするエステルおよび粘着付与剤としてのその用途

②特願 昭61-222236

②出願 昭61(1986)9月22日

優先権主張 ②1985年9月23日③米国(US)④778676

⑦発明者	リチャード・エル・ビージー	アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州、イースト・ウインドール・タウンシップ、ブルツクツリー、・ロード、38
⑦発明者	マーク・エス・パブリン	アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州、ローレンスピル、ラウン・パーク・アベニュー、142
⑦出願人	ユニオン・キヤンプ・コーポレイション	アメリカ合衆国、ニュー・ジャージー州、ウエイン、バー・ロード、1600
⑦代理人	弁理士 江崎 光好	外1名

明細書

1. 発明の名称 テルベンを基礎とするエステルおよび粘着付与剤としてのその用途

2. 特許請求の範囲

1) 他の成分も含むが、重合体樹脂および粘着性付与する程度の量の粘着付与剤化合物を含む接着剤組成物において、テルベンを基礎とするエステルが粘着付与剤成分として存在することを特徴とする、上記接着剤組成物。

2) 樹脂がスチレン-ブタジエン共重合体、カルボキシル化したスチレン-ブタジエン重合体、スチレン-イソブレン-スチレン共重合体、水素化したスチレン-エチレン-ブタジエン-スチレン重合体、天然のゴムまたはイソブレンエラストマー、エチレン-ビニルアセテート共重合体およびアクリレート-ポリオール-エステル-エラストマーより成る群から選択されたエラストマーである特許請求の範囲第1項記載の接着剤組成物。

3) テルベンを基礎とするエステルが、式

(Rⁿ)—AP

(式中、Rはアクリレート-ポリオールエステルとのディルス・アルダー反応の結果としての残留共役ジエン-テルベン化合物であり、APはアクリレート-ポリオールエステルの反応残留物でありそしてnはアクリレート-ポリオールエステル中の反応したアクリレート基の数に等しい整数である。)

で表される特許請求の範囲第1項記載の接着剤組成物。

4) テルベンを基礎とするエステルが、式

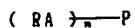
(R'ⁿ)—AP

(R'はアクリレート-ポリオールエステルとのディルス・アルダー反応の結果としての残留トリエン-テルベン化合物であり、APはアクリレート-ポリオールエステルの反応残留物でありそしてnはアクリレート-ポリオールエステル中の反応したアクリレート基の数に等しい整数である。)

で表される特許請求の範囲第1項記載の接着剤

組成物。

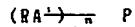
5) テルペンを基礎とするエステルが、式



(式中、RAはテルペン-ジエン化合物とアクリル酸、メタクリル酸またはクロトン酸とのディールス・アルダー付加物のポリオールとのエステル化反応の結果としての残留物であり、Pはポリオールのエステル化反応残留物でありそしてnはポリオール中の反応したアルコール基の数に等しい整数である。)

で表される特許請求の範囲第1項記載の接着剤組成物。

6) テルペンを基礎とするエステルが、式

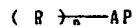


(式中、RA'はテルペン-トリエン化合物とアクリル酸、メタクリル酸またはクロトン酸とのディールス・アルダー付加物のポリオールとのエステル化反応の結果としての残留物であり、Pはポリオールのエステル化反応残留物でありそしてnはポリオール中の反応した

製造される特許請求の範囲第4項または第6項記載の接着剤組成物。

12) テルペンを基礎とするエステルがベンタエリスリトール、アロシメンおよびアクリル酸から製造される特許請求の範囲第4項または第6項記載の接着剤組成物。

13) 式



(式中、Rはアクリレート-ポリオールエステルとのディールス・アルダー反応の結果としての残留共役ジエン-テルペン化合物であり、APはアクリレート-ポリオールエステルの反応残留物でありそしてnはアクリレート-ポリオールエステル中の反応したアクリレート基の数に等しい整数である。)

で表される、テルペンを基礎とするエステル。

14) α -テルビネン、アクリル酸およびトリメチルプロパンから製造される特許請求の範囲第13項記載のエステル。

15) α -テルビネン、アクリル酸およびベンタエ

アルコール基の数に等しい整数である。)

で表される特許請求の範囲第1項記載の接着剤組成物。

7) テルペンを基礎とするエステルが300~1000の分子量を有する特許請求の範囲第3~6項の何れか一つに記載の接着剤組成物。

8) テルペンを基礎とするエステルがトリメチルプロパン、 α -テルビネンおよびアクリル酸から製造される特許請求の範囲第3項または第5項記載の接着剤組成物。

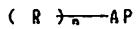
9) テルペンを基礎とするエステルがベンタエリスリトール、 α -テルビネンおよびアクリル酸から製造される特許請求の範囲第3項または第5項記載の接着剤組成物。

10) テルペンを基礎とするエステルがトリメチルプロパン、アロシメンおよびアクリル酸から製造される特許請求の範囲第4項または第6項記載の接着剤組成物。

11) テルペンを基礎とするエステルがトリメチルプロパン、ミリセンおよびアクリル酸から

リスリトールから製造される特許請求の範囲第13項記載のエステル。

16) 式



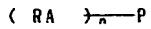
(式中、Rはアクリレート-ポリオールエステルとのディールス・アルダー反応の結果としての残留共役ジエン-テルペン化合物であり、APはアクリレート-ポリオールエステルの反応残留物でありそしてnはアクリレート-ポリオールエステル中の反応したアクリレート基の数に等しい整数である。)

で表される、テルペンを基礎とするエステル。

17) アロシメン、アクリル酸およびトリメチルプロパンから製造される特許請求の範囲第16項記載のエステル。

18) ミルセン、アクリル酸およびトリメチルプロパンから製造される特許請求の範囲第16項記載のエステル。

19) 式



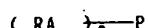
(式中、RAはテルペン-ジエン化合物とアクリル酸、メタクリル酸またはクロトン酸とのディールス・アルダー付加物のポリオールとのエステル化反応の結果としての残留物であり、Pはポリオールのエステル化反応残留物でありそしてnはポリオール中の反応したアルコール基の数に等しい整数である。)

で表される、テルペンを基礎とするエステル。

20) α-テルピネン、アクリル酸およびトリメチルプロパンから製造される特許請求の範囲第19項記載のエステル。

21) α-テルピネン、アクリル酸およびベンクエリスリトールから製造される特許請求の範囲第19項記載のエステル。

22) 式



(式中、RAはテルペン-トリエン化合物とアクリル酸、メタクリル酸またはクロトン酸とのディールス・アルダー付加物のポリオールとのエステル化反応の結果としての残留物であ

り、Pはポリオールのエステル化反応残留物でありそしてnはポリオール中の反応したアルコール基の数に等しい整数である。)

で表される、テルペンを基礎とするエステル。

23) アロシオメン、アクリル酸およびトリメチルプロパンから製造される特許請求の範囲第22項記載のエステル。

24) ミルセン、アクリル酸およびトリメチルプロパンから製造される特許請求の範囲第22項記載のエステル。

3.発明の詳細な説明

発明の分野

本発明は、テルペンを基礎とするエステルおよびこれを接着剤組成物において粘着付与剤として用いること、特にテルペンを基礎とするエステルを粘着付与剤成分として含有することによって改善された、重合体樹脂を基礎とする接着剤組成物に関する。

従来技術の説明

従来技術には、エラストマーの重合体樹脂を

基礎とする接着剤組成物の説明が沢山ある。例えば、これらの説明は米国特許第3,554,940号明細書および同第3,792,002号明細書にある。

同様に、テルペン類とポリオール類とのディールス・アルダー付加生成物のエステルも良く知られている化合物である。例えば米国特許第2,253,681号明細書には、共役テルペン-フマル酸-アルコール-ディールス・アルダー錯体が記載されている。米国特許第2,491,409号明細書には、多価アルコール、ポリカルボン酸および、テルペンと他の一定の反応成分とによって形成される付加物をエステル化反応させることによって得られる重合性の組成物が開示されている。

本発明者は、テルペンを基礎とする高分子量のエステルが、エラストマーの重合体ゴム樹脂を基礎とする感圧接着剤組成物に混入した場合に、極性の粘着付与剤として有用であることを見出した。

発明の構成

本発明は、重合体樹脂および粘着性を付与する程度の量の粘着付与剤化合物を含む接着剤組成物において、粘着付与剤成分としてテルペンを基礎とする高分子量の極性エステルが存在することを特徴とする、上記接着剤組成物より成る。

また、本発明は、接着剤用の粘着付与剤として有用であることの判った、テルペンを基礎とするエステルそれ自体である。即ち、このものは接着剤組成物において“粘着性”をもたらす。

ここで用いる“テルペン”という言葉は、テルペンチン、柑橘類の抽出物および他の多くの天然精油に関連して見出された一般式C₁₀H₁₆またはC₁₀H₁₈の炭化水素を意味する。

明細書および特許請求の範囲を通して用いている“粘着”という言葉は、きれいに分離するのに多少の力を必要とする程の僅かな圧力で面に付着する、接着剤の性質を意味する（ダルクイスト(Dalquist)、アドゥヘション・ファンデーメンタルズ・アンド・プラクテス(Ahesion

Fundamentals and Practice)、Chem. and Ind.、第5章、1966、第143～151頁)。粘着付与剤は、接着剤に添加した場合に粘着性を向上させる化合物または化合物群である。

本発明はエラストマーの重合体樹脂を基礎とする種類の改善された感圧接着剤に関する。天然および合成の両方の広範な種々のかゝる樹脂およびその誘導体はそれらの製造方法と同様に良く知られている。かゝる樹脂の代表的なものには、天然のゴム-ラテックス、ステレン-ブタジエン-ゴム(時々“SBR”と呼ぶ)、ポリ(エチレン-ビニルアセテート)(時々“EVA”と呼ぶ)、ステレン-イソブレン-ステレン-三元プロック共重合体-ゴム(時々“SIS”と呼ぶ)、ステレン-ブタジエン-ステレン-三元プロック共重合体-ゴム(時々“SBS”と呼ぶ)、カルボキシレート化SBR、ポリ(アクリレート)等がある。また、フェノール変性ゴム(フェノールまたは β -ナフトール(“イソラック(Isolac)”))；酸化ゴム(“ルボーネ(Rubbone)”)；

溶液状態の塩素化ゴム(“バーロン(Parlon)”および“ティ-ブリ(Ty-ply)”)；ゴム塩化水素酸塩(“プリオフィルム(Pliofilm)”)および“マルボン(Marbon)”VおよびX；クロロブレン溶液(ネオブレンセメント)；オレフィン-ポリスルフィド-セメント(“チオコール(Thiokol)”)およびこれらの類似物がある。

上記の種類の慣用の感圧接着剤は一成分として粘着性付与する程度の量の粘着付与剤を一般に含有している。本発明の改善された接着剤組成物はかかる粘着付与剤成分としてテルペンを基礎とする高分子量のエステルを含有している。

本発明の接着剤組成物は、エラストマーの重合体樹脂ベースを粘着付与剤の、テルペンを基礎とするエステルと混合することによって製造することができる。本発明の接着剤組成物を製造する時には、用いる粘着付与剤の量は粘着性をもたらす有効量である。この量は接着剤ベースに比例しており、ベース材料と共に変わる。天然のゴムについては、粘着付与剤と接着剤との

比は約1:1(重量が標準)であり、粘着付与剤は一般に、組成物全量を標準として5～70%の範囲内である。ステレン-ブタジエンゴムについては、粘着付与剤とゴムとの比は約2:3であり、粘着付与剤は、組成物全量を標準として一般に約15～60%であり、そしてホットメルト接着剤については、粘着付与剤とベース材料との比は約1:1であり、粘着付与剤は、組成物全量を標準として一般に約15～70%である。

本発明の組成物を構成するあらゆる接着剤形態は、接着剤中に通常に存在する他の物質を含有していてもよい。例えば他の粘着付与剤、例えば水素化ロジンのグリセロールエステル(ホーラル(Foral)85またはスタイベリット-エステル(Staybelite Ester)10と称して市販されている)；ホーラル(Foral)105と称して市販されている、水素化ロジンのペンタエリスリトール-エステル；ペンタリーン(Pentalyn)Hと称して市販されている、水素化ロジンのペンタエリスリトール-エステル；ポリバール-エステ

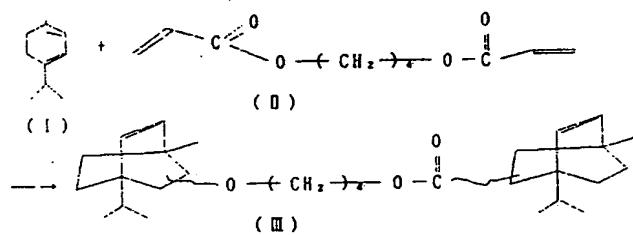
ル(Polypale Ester)10と称して市販されている、重合ロジンのグリセロール-エステル；ペントリーン(Pentalyn)Cと称して市販されている、重合した水素化ロジンのペンタエリスリトール-エステル；ダイメレックス-樹脂(Dymere Resin)と称して市販されている、ロジン誘導体二量体酸；ウイングタック(Wingtack)10、ウイングタック95、エスコレーゼ(Escorez)1310およびエスコレーゼ5380と称して市販されている、重合したC-5石油化学オレフィン類；ピコリット-エス(Piccolyte S)-樹脂、クロチュレーゼ-ビー(Croturez B)樹脂、ゾナレーゼ-ビー(Zonarez-B)-樹脂およびニレーゼ-ティー(Nirez T)-4115と称して市販されている、重合した α -ピネン樹脂；一連のピコリット(Piccolyte)A-樹脂と称して市販されている、重合した β -ピネン樹脂；一連のピコリット(Piccolyte)C-樹脂と称して市販されている、重合したリモネン樹脂および一連のピコリット(Piccolyte)D-樹脂と称して市販されている、重合した

ジベンテン樹脂。所望の場合には可塑剤を接着剤の基礎材料中に少量混入してもよい。同様に、フィラー、補強剤、酸化防止剤、加硫剤、エクステンダー、軟化剤、加工助剤、活性剤および促進剤を、天然ゴム- および合成ゴム接着剤組成物において周知のように、本発明の組成物において用いることができる。同様に、顔料、例えばウルトラマリン、朱またはこれらの類似物を、本発明の組成物全体に所望の色を与える為に用いることができる。

また、本発明において用いる粘着付与剤は、天然ゴムおよびスチレン- ブクジエン- ゴムの種類の感圧接着剤を粘着性化するだけに用いることができるだけでなく、ホット・メルト接着剤の粘着性化にも用いることができる。かかるホット・メルト接着剤の主要成分は一般にワックスおよびエチレン/ ビニルアセテート- 共重合体である。粘着付与剤を除いたかゝるホット・メルト接着剤の一般的な構成は、例えば米国特許第3,239,478号明細書に例示されている如

き分野で一般に用いられる。ここに開示する内容に関連する上記米国特許明細書の一部分をここで引用し組み入れる。

本発明の組成物において粘着付与剤として用いる、テルペンを基礎とするエステルは、最初にテルベンジエンまたは- トリエンとアクリル酸、メタクリル酸または他の α 、 β - 不飽和酸とのディールス・アルダー付加生成物を形成し、次いでこの付加物を多価アルコールと反応させることによって製造することができる。このものは、テルベンジエンまたは- トリエンと予めに形成されたアクリレート- ポリオールエステルとのディールス・アルダー反応によっても製造することができる。後者の場合に生じる反応は下記の概略的な反応式によって示すことができる：



式中、(I) は α - テルピネンであり、(II) はブタンジオール- ジアクリレートでありそして(III) はエステル- 二付加物でありそして波線はビシクロ [2.2.2] オクテン部分の5(および5') または6(および6') のところで結合している。この反応はテルベンとアクリレート- ポリオールエステルとの化学量論的な割合でのディールス・アルダー反応によって進行する。このディールス・アルダー反応は良く知られた合成法であり、詳細はBer. 62, 2081~2087(1929)に記載されている。

一般にこの反応は約40~250℃、殊に100~170℃の温度のもとで約1~36時間の間に実施する。しかしながら温度条件は、個々に望まれる性質を有する粘着付与剤を得る為に変えることができる。例えば、特別なブロック- エラストマーの接着剤用基礎樹脂と“架橋し得る基”として有効であるアクリレート基は、低い温度、例えば24時間約80℃に加熱した場合に保存される。ディールス・アルダー反応は大気圧より下

でも、過剰圧でもまたは大気圧のもとでも進行する。

上記の反応が終了した時に、テルペンを基礎とする所望のエステルを、慣用の技術、例えば溶媒での抽出、線状および溶媒のストリッピングによる除去によって反応混合物から分離する。粗反応混合物は一般に相当な割合で過剰の反応成分および副生成物を含有している。本発明の有利な実施形態によれば、過剰の反応成分および副生成物は、テルペンを基礎とする所望のエステルとの混合状態のままで、後記の如く粘着付与剤として用いてもよい。テルペンを基礎とする比較的に純粋なエステルを粘着付与剤として用いる必要がない。

接着剤組成物の粘着付与剤として有効な本発明の、テルペンを基礎とするエステルの代表的なものには、式

(R)-AP

(IV)

[式中、R はアクリレート-ポリオールエステルとのディルス・アルダー反応の結果とし

ての残留共役テルペン-ジエンまたは-トリエン化合物であり、APはアクリレート-ポリオールエステルの反応残留物でありそして⁶は各々のアクリレート-ポリオールエステル中の反応したアクリレート基の数に等しい整数である。]

で表されるものである。

テルペンを基礎とする式(IV)のエステルは、約300～約1000、殊に400より多くそして最も好ましくは500より多い分子量を有しているのが有利である。

テルペンを基礎とするエステルを得る為に用いる共役ジエン-テルペン化合物は、不飽和の單環テルペン化合物、例えば α -テルビネン、 α -フェランドレン、 α -ピロネン、 β -ピロネン、3,8-p-メタジエン、1,3,8-p-メタトリエンおよびこれらの類似物、あるいはそれらの混合物；または不飽和の非環状トリエン、例えばアロ-オシメン、オシメン、ミルセンおよびこれらの類似物、あるいはそれらの混合物であり

リオールエステル”という言葉は、ここでは、過剰当量のアクリル酸、メタクリル酸またはクロトン酸と特別な種類のポリオールとの反応で得られるエステルを意味する為に用いる。

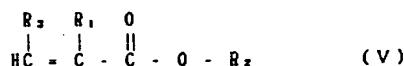
“過剰当量”という言葉は、ここでは、ポリオール中に存在する全ての水酸基と反応するのに理論的に必要とされる当量より当量的に過剰な割合を意味するのに用いる。少なくとも10%の過剰当量のアクリル酸(V)を用いるのが特に有利である。

アクリレート-ポリオールエステルの製造はポリオールとアクリル酸(V)とを一般に触媒量お強酸触媒、例えば硫酸、p-トルエンスルホン酸またはメタスルホン酸の存在下に加熱することによって実施する。触媒量は一般に、反応成分の重量を規準として約0.01～5.0重量%の範囲である。若干の場合には強酸を省いてよい。

アクリレート-ポリオールエステルを非酸化雰囲気で形成するのが有利である。これは慣用

得る。これらのテルペン化合物は純粋な状態である必要はなく、粗生成物の状態で用いることができる。それ故に、若干の純粋なテルペン化合物の替わりにテルペン化合物の天然の粗混合物、例えば酸異性化テルベンチ、 α -ピネン熱分解物、バイン油等の混合物またはテルベン類と石油または他の飽和炭化水素との混合物を用いることができる。またこれらの混合物からの種々の留分を、純粋な状態のテルベン化合物に単離する必要なしに用いることもできる。

ブタンジオール-ジアクリレート化合物(II)の如き上記のアクリレート-ポリオールエステルは多価アルコールと下記式の不饱和化合物との反応生成物である：



上記式中 R_1 は水素原子およびメチル基から選択し、 R_2 は水素原子、メチル基およびエチル基から選択しそして R_3 は水素原子およびメチル基から選択する。従ってアクリレート-ポ

の技術、例えば窒素ガスの如き不活性ガスの雰囲気のもとでの反応装置および反応法によって達成される。この反応は一般に80~130℃の温度、反応混合物の沸点において実施する。有機系溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチレンジクロライド、シクロヘキシン、ヘブタン等を、エステル化で生じる水を共沸蒸留によって除去する為に添加するのが望ましいので、反応混合物の沸点は用いられる溶媒の選択に左右される。アクリレート-ポリオールエステルを製造する時には重合抑制剤を反応混合物に添加し、ゲル化から守る。重合抑制剤の例にはハイドロキノン、4-第三ブチルカテコール、2,6-第三ブチル-p-クレゾールおよびこれらの類似物がある。また、望ましくない重合を防止する為に、アクリル酸を、初めに一度に添加するよりもむしろ反応時間に渡って反応混合物にゆっくりと添加することが望ましい。用いる重合抑制剤の割合は、一般に、ポリオールの0.1~2.0重量%の範囲内である。

またアクリレート-ポリオールエステルをエステル交換法によって製造することも可能である。この場合にはメチルアクリレートまたはエチルアクリレートを反応成分として過剰に用いそしてポリオールを溶解するのに用いる。反応成分の0.01~1.0重量%の量のナトリウム-メトキシドの如き触媒はエステル交換を促進する為に有利に用いることができる。副生成物のメタノールまたはエタノールは、反応混合物に添加されるモレキュラーシーブ中に吸収することによって除く。反応は一般にかかる条件下に、室温(約25℃)で実施することができる程に充分に迅速である。

アクリレート-ポリオールエステル組成物を形成する反応の完結に必要な時間は各反応成分および用いる温度に著しく左右される。反応の終了は、赤外線吸収スペクトル分析によってポリオール反応成分の水酸基の吸収バンドが現れるかどうかを追跡監視することによって知ることができる。反応が終了した時に、所望のアク

リレート-ポリオールエステル組成物を、慣用の方法、例えば溶媒で抽出し、洗浄し、蒸留およびこれに類似の技術によって溶媒を除ぐことによって反応混合物から通常のように分離する。アクリレート-ポリオールエステルを製造する為に用いるポリオール反応成分は2~9種の水酸基を有する多価アルコールである。多価アルコールの代表的なものには、例えばエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリコール類、例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジアロビレングリコール、ジブチレングリコール、トリメチレングリコール、イソブチレン-エチレングリコール、トリメチレングリコール、グリセロールのモノエチル-、モノプロピル-またはモノブチルエステル；ジシクロベンタジエニル-ジメタノル、ベンタエリスリトール、ジベンタエリスリトール、トリベンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、トリメチロ

ールエタン等、グリセロール、グリセロールモノアセテート、マンニット、ソルビット、キシローゼおよびこれらの類似物、またはこれらの混合物がある。アクリレート-ポリオールエステル類の製造に用いるポリオールは約60~約260の分子量を持つ脂肪族ポリオールである。

以下の製造および実施例は本発明を構成するおよび本発明で用いる方法を説明するものであり、本発明者によって試みられた最良の実施形態であり、本発明を制限するものではない。全ての部は、他に表示がない限り、重量部である。

試験結果を示す場合には、以下の試験を用いている：

(1) 粘着性(回転球法)

102mm×300mmのガラス板の表面に2ミルの厚さで接着剤を塗布し、空調された部屋で24時間室温で乾燥する。

接着剤で被覆された得られる板を"感圧接着テープについての試験方法(Test Methods for Pressure-Sensitive Tapes)"〔ザ・スペシティフ

ィケーション・アンド・テクニカル・コミティー・オブ・タ・プレス・センシティブ・テープ・カウンセル(The Specification and Technical Committee of The Pressure Sensitive Tape Council)、第7版、1976 第28~29頁)に記載されている。この方法では、直径0.438cm の鋼鉄製の球を、30°の角度で傾斜した被覆されたガラス板の下から15.5cmの所から重力によって転がし落としている。球が転がる距離が接着剤被覆の粘着性に逆比例している。

(2) 粘着性(指での粘着試験法)

上記(1)に記した如く接着剤を塗布して得られる板を、下記の如く指での粘着性について試験する。右手の中指を、接着剤と接触するまで約1cm/秒の速度で上記板の方に動かす。僅かな力を1分間掛けた後に、その指を約1cm/秒の速度で接着剤から離す。離れる時の抵抗を主観的に、なし、僅か、良好または優秀にクラス分けする。

(3) 粘着性(ポリケン(polyken) 試験法)

度(またはドゥエル時間)の平均粘着性値を早い速度(またはドゥエル時間)の値から引きをしてその値を2で割ることによって算出される。

(4) 剥離強度

上記の如き接着剤で被覆されたポリプロピレン製シートを1cm幅の帯状物に切断しそしてステンレス鋼を剥離する力を、"感圧接着テープについての試験方法(Test Methods for Pressure-Sensitive Tapes)"、第7版、1976 第22頁)に記載されているように測定する。

(5) 剪断接着力(保持力)

上記の如く接着剤で被覆されたポリプロピレンを、1cm幅の帯状物に切断しそして損傷するまでの保持時間を、"感圧接着テープについての試験方法(Test Methods for Pressure-Sensitive Tapes)"、第7版、1976 第30頁)に記載されているように測定する。

(6) ガラス転移温度(Tg)(走査示差熱量計使用)

デュポン(DuPont)990 热分析コントローラーを備えたデュポン910 走査示差熱量計(DSC)を、

2ミルの厚さの放射線照射した102mm × 300mmのポリプロピレン製シートの表面を、接着剤をトルエンに溶解した20重量% 濃度溶液で被覆し、乾燥前に2ミルのフィルムがカスチング形成される。接着剤を、空調された部屋で室温(22~25°)にて24時間乾燥する。

得られる被覆されたポリプロピレンを、フレッド(Fred)H.ハモンド(Hammond) ジュニア(Jr.)、モダン・パッケイジング(Modern Packaging)、4月号、1964 "試料の粘着試験器(A Probe Tack Tester)"に記載されている試験方法に委ねる。この方法では 1cm² のステンレス製試料を100g/cm の力で接着剤に接触させ、該試料を接着剤から分離するのに必要とされる最大の力を測定する。粘着性の測定は0.1~1.0cm/秒の試料速度および1~10秒のドゥエル(dwell)時間にて行う。六回の測定を設定した各試料速度およびドゥエル時間にて行いそして平均値を算出する。

試料速度またはドゥエル時間効果は、遅い速

度付与剤のTg値(ガラス転移温度)を測定するのに用いる。Tgは、加熱速度が10°/分の場合の加熱曲線上の屈曲点の温度で示される。

実施例1

以下のものを一緒に混合する: キシレン(6g)、α-テルビネン(フルカ(Fluka)、0.6モル、79.5g)およびブタンジオール-ジアクリレート(0.25モル、49.5g)。このものは均一な溶液を形成する。攪拌と共にこの溶液を155°Cに3時間、次いで160°Cに更に3.5時間加熱する。この混合物をアスピレーターで減圧状態に置き、17.1gの炭化水素を115°Cで除く。生成物は淡黄色の油(110.5gの粗重量)である。この生成物は-58°CのTgを有している。

実施例2

丸底フラスコに100gのミルセンを導入しそして窒素ガス雰囲気で140°Cに加熱する。次に100gのミルセンおよび70gのトリメチロールプロパン、トリアクリレートを1時間に渡って添加する。アクリレート添加量は0.236モルで

ありそしてミルセンは1.47モルである（ミルセンが108モル%過剰である）。添加終了後に温度を150℃に高めそして2時間この温度を維持する。次いで反応混合物を室温に冷却しそして圧力を50mmHgに下げる。ミルセンを除き、次いで混合物を充分な減圧状態に置きそして容器内容物を200℃にしそしてこれを30分間保持する。室温に冷却した生成物の重量は203.9gである。

実施例3

250mLの丸底フラスコに41.1gのトリメチロールプロパン-トリアクリレート(0.14モル)およびアルミナに通した58.4gのα-テルビネンを入れる。この混合物を120℃に加熱し、その時点に追加的な36.6gのアルミナ処理したα-テルビネン（全量で95.0g、0.698モル）を添加する。加熱は120℃に2時間続け、次いで温度を、1時間還流状態に高める(180℃)。過剰のα-テルビネン(55.1g)を次に大気圧のもとで240℃の容器内温度にて留去する。次いで、混合物を減圧状態にしそして容器温度が充

分なポンプ減圧状態で200℃に達するまで更に炭化水素を除く。この蒸留にて全部で40.6gの炭化水素が除かれる。生成物は透明な水様のホワイト油86.9gであり、Tg値は-2.5℃である。

実施例4

アロシメンを、活性化アルミナに通し、次いで73.5g(0.51モル)を250mLの丸底フラスコに窒素ガス(0.51モル)雰囲気下に39.4g(0.133モル)のトリメチロールプロパン-トリアクリレートと一緒に充填する。この反応混合物を攪拌しそして160～165℃に加熱しそしてこの温度を2時間維持する。次いで、未反応のテルペソ(22.7g)を充分な減圧下に170℃の温度にて除く。生成物は88.6gの重量があり、Tgは4℃である。

実施例5

500mLの丸底フラスコに、アロオシメン95(アルミナ処理済、108.2g、0.75モル)、ベンタエリスリトール-テトラアクリレート(50.5g、0.14モル)およびシクロヘキサン(30g)を

充填する。この混合物を静かな還流状態に加熱し(約100℃)そして夜通しこの状態を維持する。次の日も加熱を続けそして容器内温度が140℃に達するまで混合物を蒸留する。その時点に全てのシクロベンタジエンが留去される、そして容器内容物温度を約5時間で180℃に高める。次いで温度を25.7gの炭化水素の留去と共に250℃に高める。油状生成物(97g)を球状管フラスコに充填し、11.2gの物質を約1mmHg、192℃の温度にて除く。生成物は100℃において濁っており、粘性でどろどろの液体である。これをアルミニウムのフィルムに注ぎそして注意深く冷却する。この生成物は25℃のTgの白色の粉末である。

実施例6

工業用アロシメン(279.2g、約40%の純度)、少量の重合抑制剤およびアクリル酸(86.1g)を反応用フラスコに充填する。この混合物を170℃に80分間加熱し、次いで更に2時間170～175℃に保持する。次いで、未反応の炭化水

素(103.4g)を減圧下に蒸留によって除き、透明で粘性の無色の油157.7gが得られる。この物質にトリメチロールプロパン(33.8g)、溶媒p-シメン(63g)および触媒のp-トルエンスルホン酸(2g)を添加する。この混合物を攪拌しながら、水の排除下に175℃まで5時間加熱する。この生成物を冷却し、希薄な苛性ソーダ溶液で洗浄し、そして溶媒を除去しそして次に未反応付加酸を高減圧下に除き殆ど専ら单一成分であることがLCによって分析確認される生成物199.7gが得られる。

実施例7

(A) α-テルビネンとアクリル酸とのディールス・アルダー付加生成物

フラスコにアルミナで処理したα-テルビネン(90.2g、0.662モル)、2mgのイオノール(Ionol)およびアクリル酸(アルドリッヒ(Aldrich、54.9g、0.76モル)を充填する。この混合物を均一にする。この混合物を145℃(還流状態)に加熱し、この温度を7時間保持する。

この時間の最後に容器温度は 170°C である。生成物は僅かな量の白色の固体を含有する濃厚で透明な油である。この計を冷却し、次いで充分に減圧した状態に置く。容器温度は 140 °C とし、この温度を 30 分保持する。この時間の間に 15.7 g の易揮発性最終成分を除く。最終的生成物の重量は 127.0 g である。

(B) シクロヘキサン-ジメタノールを含有するエスチル組成物

250 mL のフラスコに 1,4-シクロヘキサンジメタノール (19.1 g, 0.13 モル)、トルエンスルホン酸 (0.6 g)、上記 (1.A) の单一酸付加生成物 (55.2 g, 0.27 モル) および溶剤としての 100 mL のキシレンを充填する。この混合物を還流状態に加熱し、水をディーン・スターク (Dean-Stark) 装置中に移す。3 時間後に 3.5 g の水を除く。加熱を 3 時間以上継続する。LC 分析は、生成物の約 75% が単一化合物であることを示差している。

実施例 8

上記実施例 8 の方法を行う。但し接着剤の基礎の樹脂として同じ割合のステレオ (Stereo) 84 OA (ファイアーストン (Firestone) 社により市販されているスチレン-ブタジエン-ブロック共重合体ゴム) を用い、感圧接着剤を得る。この試験結果を後記の第 1 表に示す。

上記の実施例 8 および 9 の方法を、新規の粘着付与剤を比較用対照物としてのグッドイヤー (Goodyear) 社から市販されている同じ割合の炭化水素計粘着付与剤のウイングタック (Wingtack) 10 に替えることを除いて、繰り返す。結果を比較の為に後記の第 1 表に示す。

感圧接着剤 (PSAs) を、前記の実施例 6 に従って製造した粘着付与剤をトルエンに溶解した 20 重量% 濃度溶液と 20 重量% 濃度のエチレン-ビニルアセテート共重合体溶液 (ビナテン (Vynathene) EY-903 は U.S.I. インコーポレーションによって市販されている) とを、実施例 6 の 50 重量% の粘着付与剤と 50 重量% のビナテン EY-903 との割合で混合し、放射線照射したポリブロビレン上に 13 ミルのウェット塗膜厚さにカスティング成形しそして該塗膜を乾燥することによって製造する。乾燥した塗膜をその粘着性について試験する。試験結果を第 1 表に示す。

実施例 9

上記実施例 8 の方法に従って行う。但し接着剤の基礎の樹脂として SBR (スチレン-ブタジエン-ゴム) を用いそして 60 重量% の SBR に対して 40 重量% の粘着付与剤でありそして感圧接着剤を製造する。試験結果を後記の第 1 表に記載する。

実施例 10

第1表

実施例6のエステル生成物のエラストマー
ニ中ににおける粘着性性能とウイングスト
ン10のそれとの比較

エラス トマー	エラストマー と粘着付与剤 との重量比	平均値 (g) ^{a)}	ボリケン粘着試験 試料速度 効果 (平均の%) ^{b)}	ドウエル 時間効果 ^{c)} (平均の%)	保持時間 (時)
SBR (実施例9)	60/40	654	0	+ 17	9
	60/40 (ウイング タック10)	290	+16	+ 9	5
ステレオ 840A (実施例10)	50/50	1003	+16	+20	7.4
ビナテン BY-903 (実施例8)	50/50	752	+ 8	+23	31
	50/50 (ウイング タック10)	174	+81	+39	0.2

- a. 1 および 0.1cm/分の試験速度および 1 および 10秒のドウエル時間で得られる粘着性値の平均
- b. 試験速度効果は 1cm/分での粘着試験の合計から 0.1cm/分の合計を引いて 2 で割ったものに等しい。
- c. ドウエル時間の効果は試験速度効果の計算値と同様に算出される。

実施例11~14

感圧接着剤(PSAs)を、SIS——ポリ(スチレン-イソブレン-スチレン)——三元ブロック共重合体-エラストマー(シェル・ケミカル・カンパニー(Shell Company)によって市販されているクレートン(Klaton:商標)1107)をそしてSEBS——ポリ(スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン9 三元共重合体のエラストマー(シェル・ケミカル・カンパニー(Shell Company)によって市販されているクレートン(Klaton:商標)GX-1657)——を、テルペンを基礎とする上記の実施例8~10に記載された如きエステルと一緒に用い、そして実施例3および4において製造された如き種々の粘着付与剤を用いて製造する。結果を下記の第2表に示す。

第2表

SIS およびSEBSにおいて、テルペンを基礎とするエス
ステルについての試験速度および滞留時間

ポリケン粘着試験					
ゴム	テルペンを 基礎とする エス	平均 (g)	試験速度 効果 (平均の%)	ドウエル 時間効果 (平均の%)	保持時間 (時)
<u>SIS 実施例 3</u>					
実施 例11	(50/50) (40/60)	395 564	-91 -41	+25 +14	1.8 0.67
<u>実施例 4</u>					
実施 例12	(50/50) (40/60)	742 964	+17 +6	+19 +8	1.5 0.03
<u>SEBS 実施例 3</u>					
実施 例13	(50/50) (40/60)	131 321	-129 -66	+56 +81	-
<u>実施例 4</u>					
実施 例14	(50/50) (40/60)	169 214	-66 -106	+81 +76	-

a 括弧内はゴムと粘着付与剤との割合

b 第1表の脚注参照

代理人 江崎光好

代理人 江崎光史